PART2　錯イオン形成反応と錯イオン

目標　・錯イオンとは何かを理解し，錯イオンの決まりごとを押さえていこう！

Chapter1　錯イオン（表し方・名前の付け方）

要点

錯イオンの表し方・名前の付け方

錯イオン　$[M(L)_n]^{m\pm}$（M: 中心金属，L: 配位子，n：配位数）

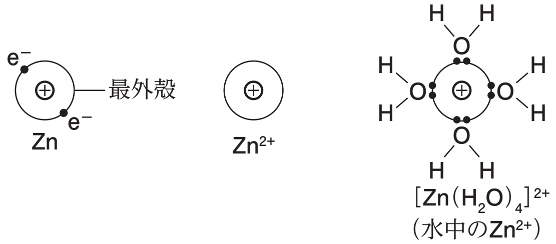
名前　配位数 n ＋配位子 L 名＋中心金属 M 名＋（金属の酸化数）＋酸*＋イオン

＊全体が陰イオンのときは「酸」をつける。

◆ 錯イオン　重要

通常，水中の亜鉛イオンは Zn^{2+} と表す。

しかし，本当は H_2O 分子が配位して $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ となっている。



このように，金属イオンが溶液中で溶媒の H_2O 分子や，その他の分子，イオンなどと化学結合（主に配位結合）を形成したイオンを**錯イオン**という。

注意　通常 H_2O 分子は省略して表記するため，錯イオンであることを意識しにくい。気をつけよう。

◆ 錯イオンの表し方　重要

錯イオンは以下のように表記する。

$[M(L)_n]^{m\pm}$
- M: 中心金属
- L: 配位子 (M に対して非共有電子対を提供する分子やイオン)
- n：配位数

◆ 錯イオンの命名法　重要

錯イオン $[M(L)_n]^{m\pm}$は以下のように命名する。

「配位数 n ＋ 配位子 L 名※1 ＋ 中心金属 M 名 ＋（金属の酸化数）＋ 酸※2 ＋ イオン」

※1　配位子名

NH_3：アンミン　OH^-：ヒドロキシド　CN^-：シアニド　Cl^-：クロリド

H_2O：アクア　SCN^-：チオシアナト　$S_2O_3{}^{2-}$：チオスルファト

※2　陰イオンのみ

例　$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$　テトラアンミン亜鉛(Ⅱ)イオン

$[Zn(OH)_4]^{2-}$　テトラヒドロキシド亜鉛(Ⅱ)酸イオン

まとめ

・錯イオン　$[M(L)_n]^{m\pm}$（M: 中心金属，L: 配位子，n：配位数）

名前　配位数 n ＋配位子 L 名＋中心金属 M 名＋（金属の酸化数）＋酸＋イオン

代表的な配位子名

NH_3（　　　　　　）　OH^-（　　　　　　　　）

Chapter2　金属と配位子の組み合わせ

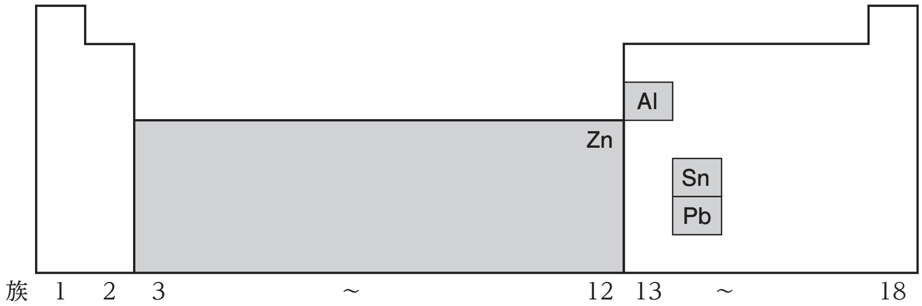
要点

金属と配位子の組み合わせ

錯イオンをつくる金属イオンは「周期表 3 ～ 12 族」と「両性金属」である。

◆ 金属と配位子の組み合わせ　重要

・錯イオンをつくる金属：「周期表 3 ～ 12 族（遷移金属）」と「両性金属」



・金属イオンと配位子の組み合わせ

	配位子	金属イオン	頻出例
1	NH_3	3～12族の1価と2価のイオン（Fe^{2+}を除く）	Cu^{2+}・Ag^{+}・Zn^{2+}
2	CN^-	3～12族のイオン	Fe^{2+}・Fe^{3+}・Ag^{+}
3	SCN^-	Fe^{3+}のみ	
4	$S_2O_3^{2-}$	Ag^{+}のみ	
5	OH^-	両性金属のイオン	Al^{3+}・Zn^{2+}

まとめ

・金属と配位子の組み合わせ

配位子　　　　　　　　　具体例

NH_3 →（　　　　）（　　　　）（　　　　）

OH^- →（　　　　）（　　　　）

Chapter3　配位数と錯イオンの形

要点

配位数と錯イオンの形

配位数は基本的に「中心金属の酸化数×２」となる。

◆ 配位数 重要

錯イオンの配位数は，基本的に「中心金属の酸化数×２」となる。

例　Ag^+ → 配位数２，Zn^{2+} → 配位数４，Cu^{2+} → 配位数４，Fe^{3+} → 配位数６

注意が必要な配位数

Fe^{2+}・Al^{3+} → 配位数６

（Al^{3+} は $[Al(OH)_4]^-$と書くため，配位数４と勘違いしやすい。

本当の姿は $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$である。）

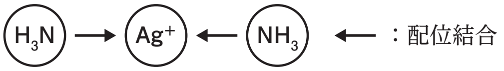
◆ 代表的な錯イオンの形 重要

錯イオンの形は，頂点の数が配位数と一致する対称性の高い形となる。

代表的なものを知っておこう。

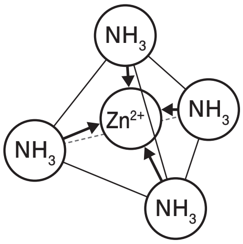
配位数 2 （Ag^+ の錯イオン → 直線）

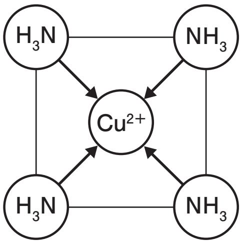
例 $[Ag(NH_3)_2]^+$



配位数 4 （Zn^{2+} の錯イオン → 正四面体，Cu^{2+} の錯イオン → 正方形）

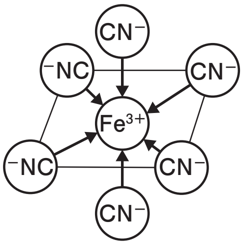
例 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$





配位数 6 （Fe^{3+} の錯イオン → 正八面体）

例 $[Fe(CN)_6]^{3-}$



まとめ

・ Ag^+ の錯イオン → 配位数（　　　），形（　　　　）

Zn^{2+} の錯イオン → 配位数（　　　），形（　　　　　　）

Cu^{2+} の錯イオン → 配位数（　　　），形（　　　　）

Fe^{3+} の錯イオン → 配位数（　　　），形（　　　　　　）

Chapter4　錯イオン形成反応

要点

錯イオン形成反応

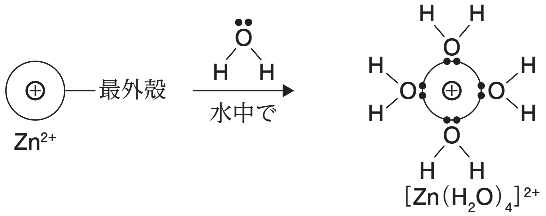
錯イオンの配位子が置き換わる反応。「沈殿生成反応」と「再溶解」が含まれる。

◆ 錯イオン形成反応　重要

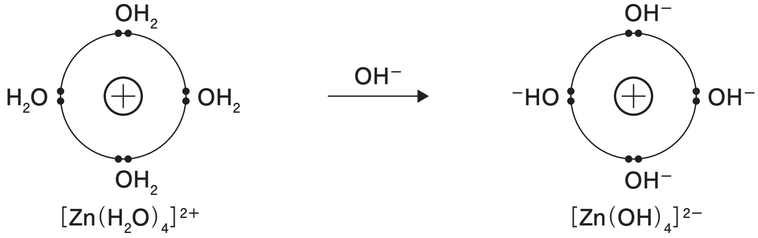
錯イオンの配位子が置き換わる反応を**錯イオン形成反応**という。錯イオンが関わる反応と思ってよい。

例　Zn^{2+}

・Zn^{2+} は水中で $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ となっている。



・H_2O より配位する力の強い配位子 (例 OH^-) がやってくると，H_2O と置き換わる。



このとき，基本的に 2 つずつ置き換わる。

最初の 2 つが置き換わるとき（沈殿生成反応）

$$Zn[(H_2O)_4]^{2+} \xrightarrow[\text{沈殿生成}]{:OH^- \times 2} Zn[(OH)_2(H_2O)_2]\downarrow$$

このイオンは電荷をもたないため，水中で沈殿する。通常省略する H_2O を取って書くと，以下のようになり，沈殿生成反応であることがわかる。

$$Zn^{2+} \xrightarrow{2OH^-} Zn(OH)_2\downarrow$$

残り２つが置き換わるとき（再溶解）

さらに２つが置き換わると，沈殿が溶解する。これを**再溶解**という。

$$[Zn(OH)_2(H_2O)_2]\downarrow \xrightarrow[\text{再溶解}]{:OH^- \times 2} [Zn(OH)_4]^{2-}$$

以上をまとめると，以下のようになる。

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} \xrightarrow[\text{沈殿}]{2OH^-} Zn[(OH)_2(H_2O)_2]\downarrow \xrightarrow[\text{再溶解}]{2OH^-} [Zn(OH)_4]^{2-}$$

↓ H_2Oを省略

$$Zn^{2+} \xrightarrow[\text{沈殿}]{2OH^-} Zn(OH)_2\downarrow \xrightarrow[\text{再溶解}]{2OH^-} [Zn(OH)_4]^{2-}$$

まとめ

・錯イオン形成反応には（　　　　　　　）反応と（　　　　　　）が含まれる。

Chapter5　演習問題

問　以下の名前の錯イオンの化学式を書きなさい。

(1)　テトラアンミン銅(Ⅱ)イオン

(2)　ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸イオン

第12講　PART2　確認問題

問１　次の問いに答えよ。

(1)　次の①～④のうち，錯イオン $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$の名称として正しいものはどれか。最も適当なものを一つ選べ。

a. テトラアンミン亜鉛(Ⅱ)イオン

b. ヘキサアンミン亜鉛(Ⅱ)イオン

c. テトラヒドロキシド亜鉛(Ⅱ)酸イオン

d. ヘキサヒドロキシド亜鉛(Ⅱ)酸イオン

①　a　　②　b

③　c　　④　d

(2)　ジシアニド銀(Ⅰ)酸イオンの化学式として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

①　$[Ag(CN)_2]^{+}$　　②　$[Ag(CN)_2]^{-}$

③　$[Ag(CN)_4]^{+}$　　④　$[Ag(CN)_4]^{3-}$

(3)　錯イオン $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$の形として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

①　直線　　②　正四面体

③　正方形　　④　正八面体

(4)　Zn^{2+}は OH^{-}存在下の水中では沈殿を生成後，再溶解する。再溶解後の状態として最も適当なものを，次の①～③のうちから一つ選べ。

①　$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$　　②　$[Zn(OH)_2(H_2O)_2]$

③　$[Zn(OH)_4]^{2-}$

< Note >

第 12 講　沈殿と無機反応

PART1　沈殿生成反応と沈殿の色

問　(2)，(3)，(5)

PART2　錯イオン形成反応と錯イオン

問　(1)　$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

(2)　$[Fe(CN)_6]^{4-}$

PART3　系統分析

問　A：AgCl，B：CuS，C：水酸化鉄（Ⅲ），D：ZnS，E：$BaCO_3$

第12講　PART2　確認問題　解答

問 1

(1)　①

解説：

配位数 4，配位子 NH_3，中心金属 Zn，酸化数 2，錯イオン全体が陽イオンより，テトラアンミン亜鉛(Ⅱ)イオンとなる。

(2)　②

解説：

「ジ」は配位数 2，「シアニド」は配位子 CN^-，「銀(Ⅰ)」は中心金属 Ag で酸化数 1 なので，$[Ag(CN)_2]^-$となる。

(3)　③

解説：

Cu^{2+}の錯イオンの形は正方形である。

(4)　③

解説：

Zn^{2+}は水中で $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$となっているが，OH^-存在下では最初に 2 つの H_2O が OH^-に置き換わり，$[Zn(OH)_2(H_2O)_2]$ の沈殿が生成する。その後，残りの 2 つの H_2O が OH^-に置き換わり，$[Zn(OH)_4]^{2-}$として再溶解する。